NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. Henri GAUTIER.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1899

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55.

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. Henri GAUTIER.

CHIMIE MINÉRALE.

DÉTERMINATION DU POIDS ATOMIQUE DU BORE.

Le bore est de tous les métalloïdes celui dont le poids atomique est connu avec le moins de certitude, car peu de composés de cet élément se prêtent facilement à une détermination de ce genre.

Les premières déterminations de ce poids atomique dues à Berzélius et à Laurent, de même que celle déduite par Dumas d'expériences antérieures de Wöhler et Deville, ne peuvent inspirer une confiance absolue en raison de la présence reconnue de petites quantités d'impuretés dans les produits qui ont servi à ces déterminations.

Ce n'est que dans ces dernières années que la question fut reprise, en Angleterre, tout d'abord par Abrahall. La méthode suivie par ce savant consistait à évaluer le poids d'argent nécessaire pour précipiter le brome dans un poids donné de bromure de bore; mais le bromure dont il est parti renfermait certainement de l'acide bromhydrique d'après son mode de préparation. Il en résulte que la valeur (10,84) donnée par Abrahall doit être un peu faible.

Un peu plus tard William Ramsay et Mrs. Aston, dans un important

Mémoire, ont donné de nouvelles déterminations effectuées en partant du borax; mais la difficulté d'obtenir du borax dans un état d'hydratation toujours identique ne permet pas, *a priori*, de regarder le borax comme le composé le mieux désigné pour conduire à une détermination exacte du poids atomique du bore.

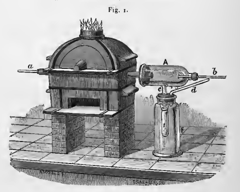
Nous avons donc pensé que cette question méritait d'être reprise aujourd'hui surtout que les belles recherches de M. Moissan sur la réduction de l'anhydride borique l'ont conduit à un procédé de préparation du bore amorphe pur. C'était là une matière première tout indiquée pour la préparation de quelques-uns de ses composés susceptibles d'être utilisés pour la détermination de son poids atomique.

Nous avons employé à nos déterminations quatre composés binaires : les sulfure, chlorure et bromure de bore, puis le bromure de carbone.

Tous ces corps ont été préparés avec du bore amorphe pur, obtenu par le procédé de M. Moissan.

Sulfure de bore. — Ce composé a été préparé par l'action, sur le bore amorphe, de l'acide sulfhydrique mélangé d'une certaine quantité d'hydrogène afin d'empêcher la formation de pentasulfure de bore. Pour éviter l'intervention de la vapeur d'eau, les gaz étaient desséchés avec soin et l'on

Fig. 1.



avait donné à l'appareil (*fig.* 1) une disposition qui permît de recueillir le sulfure directement dans le tube où il devait être pesé.

Le sulfure de bore était décomposé par une solution étendue de soude; on oxydait ensuite par l'eau de brome et l'on précipitait par le chlorure de baryum. Nous avons obtenu ainsi, pour le poids atomique, la valeur moyenne 11,041, avec une erreur probable de $\pm$ 0,017.

Borure de carbone. — Celui-ci a été préparé au four électrique par la méthode de M. Moissan, en chauffant un mélange de bore amorphe et de charbon de sucre en présence du cuivre.

Pour analyser ce borure, nous l'avons décomposé par le chlore, et le carbone résidu a été pesé d'abord à l'état libre, puis ensuite à l'état d'acide carbonique. La grosse difficulté de cette analyse consistait à éviter soigneusement le contact du borure chauffé au rouge avec la moindre trace d'oxygène ou de vapeur d'eau. Nous y sommes parvenu en employant du chlore liquide desséché au préalable par un contact prolongé avec du chlorure de calcium fondu. La moyenne de ces déterminations nous a conduit au nombre 10,997.

Bromure de bore. — Ce bromure a été obtenu par l'union directe du brome et du bore. Le brome a été purifié au laboratoire et nous ne l'avons employé qu'après avoir vérifié qu'il ne renfermait ni iode ni chlore. Le produit brut de la réaction, mélange de brome et de bromure, a été débarrassé de la majeure partie du brome non combiné par une première rectification dans un appareil entièrement en verre et l'on a achevé la purification par une seconde distillation en présence d'argent réduit. Cette dernière distillation, effectuée sur environ 2^{kg}, a fourni un produit distillant à point fixe et ne renfermant pas de composés du silicium ou du fer.

Pour l'analyse, on en pesait une certaine quantité contenue dans une ampoule scellée à la lampe, on décomposait ce bromure par l'eau et, dans la solution, on dosait le brome à l'état de bromure d'argent. Nous avons ainsi obtenu, comme moyenne d'une dizaine de déterminations, le nombre 11,021 avec une erreur probable de $\pm$ 0,006.

Chlorure de bore. — La préparation et la purification de ce composé ont été conduites comme celles du bromure, mais en raison de la grande volatilité du chlorure nous avons dû opérer pendant l'hiver. La distillation finale, en présence d'argent réduit, a été effectuée sur 1500^{gr} environ; elle nous a fourni un liquide tout à fait limpide et incolore dans lequel nous n'avons pu constater la présence d'aucun autre composé.

Ce chlorure a été analysé par une méthode semblable à celle suivie pour le bromure; il nous a conduit, pour le poids atomique du bore, au nombre 11,011 avec une erreur probable de ± 0,008.

Conclusions. — Nous avons entrepris, pour fixer le poids atomique du bore, quatre séries de déterminations. Chacune de ces séries nous a fourni les moyennes suivantes :

Matière première.	Poids atomique.	Erreur probable.
Sulfure de bore..........	11,041	±0,017
Borure de carbone.......	10,997	»
Bromure de bore.........	11,021	±0,006
Chlorure de bore........	11,011	±0,008

Le sulfure de bore, que nous avons été le premier à appliquer à la détermination du poids atomique du bore, nous a montré que ce poids atomique était voisin de 11.

Le borure de carbone, corps stable à très haute température, obtenu au four électrique, composé très différent du sulfure, nous a fourni un chiffre un peu plus faible, mais qui venait encore nous démontrer que le poids atomique était bien voisin de 11.

Enfin, nous avons repris, dans de nouvelles conditions, la préparation de notables quantités de bromure et de chlorure de bore, dont nous avons vérifié la pureté absolue. Bien que le poids moléculaire de ces composés soit assez élevé par rapport au poids atomique qu'il s'agit de déterminer, nous pensons que, dans l'état actuel de la Science, ce sont encore les mieux désignés pour cette détermination, en raison de l'état de pureté sous lequel ils peuvent être obtenus.

La moyenne des valeurs trouvées en partant du chlorure et du bromure conduit, pour le poids atomique du bore, au nombre 11,016; c'est celui que nous proposons d'adopter.

RECHERCHES SUR LA FUSIBILITÉ DES ALLIAGES MÉTALLIQUES.

Les alliages métalliques ont aujourd'hui une importance considérable au point de vue industriel. Peu de métaux possèdent, à l'état isolé, des propriétés qui leur permettent d'être utilisés dans l'industrie; mais, sous forme d'alliages, la plupart d'entre eux ont reçu de nombreuses applications. Il est en effet possible, en les alliant les uns aux autres, de produire

une série, pour ainsi dire infinie, de métaux nouveaux présentant les qualités de malléabilité, de fusibilité ou d'inaltérabilité qu'exige une application déterminée.

Un certain nombre de travaux intéressants ont été faits sur les alliages; ils sont dus à Mathiessen, Laurie, Lodge, Riche, Roberts-Austen, Le Chatelier et Charpy. Il résulte de l'ensemble de ces recherches que les qualités utiles d'un alliage dépendent directement de sa constitution chimique, c'est-à-dire de la nature et de la proportion, non seulement des métaux constituants, mais encore des combinaisons qu'ils forment ensemble, ainsi que de leurs mélanges isomorphes et de leurs divers états allotropiques.

Parmi les propriétés physiques qui paraissent devoir conduire à des résultats précis sur la constitution chimique des alliages, la fusibilité est une des plus intéressantes : c'est elle qui fait l'objet de ce Mémoire.

Dans cette étude, nous nous sommes appuyé sur ce fait que, les alliages ayant une structure cristalline, l'action de la chaleur devra déterminer sur ceux-ci des phénomènes semblables à ceux que l'on observe sur différents mélanges cristallisés : mélanges de sels obtenus par fusion ou encore mélanges d'eau et de sels, c'est-à-dire solutions ordinaires.

C'est un fait bien connu que la dissolution d'une petite quantité de matière étrangère dans un corps solide en abaisse généralement le point de solidification; il n'y a d'exception que dans le cas de mélanges isomorphes. L'expérience prouve que les métaux se comportent de même : la température de solidification de l'étain s'abaisse par l'addition de petites quantités d'argent ou de cuivre; rarement il y a élévation (addition de l'argent au cadmium ou au zinc).

Il résulte immédiatement de ce qui précède que les solutions salines, aussi bien que les mélanges salins ou les alliages métalliques, fondus et soumis ensuite au refroidissement, ne se solidifieront pas en totalité à température constante, comme cela arrive pour un corps simple ou un composé défini. La solidification commence à une température déterminée, qui dépend de la composition du mélange, puis ne progresse qu'au fur et à mesure que la température s'abaisse et devient finalement complète à une seconde température également déterminée, mais *indépendante* de la composition du mélange. Le point de solidification *commençante*, qui pour un mélange donné est seul caractéristique, doit être considéré comme son point de fusion ou de solidification; c'est lui qu'il faut utiliser pour le tracé des courbes de fusibilité.

Les courbes de solubilité des sulfates de soude et de magnésie données

par Lœwel, celle du chlorure de calcium due à Roozeboom présentent un certain nombre de points anguleux. M. Le Chatelier a démontré que c'était là une conséquence nécessaire des lois fondamentales de l'énergie et que la courbe complète de solubilité mutuelle de deux corps est composée d'autant de branches distinctes se rencontrant à angle vif qu'il peut, du mélange liquide, se déposer de corps solides à un état chimique différent. Ses expériences lui ont permis d'étendre cette loi aux mélanges salins fondus et il a ainsi établi l'identité des courbes de fusibilité et de solubilité.

L'inspection de la courbe de fusibilité d'un mélange salin permet de conclure à l'existence de combinaisons toutes les fois qu'elle présente un nombre de branches supérieur à deux ; si sur l'une de ces branches on observe un maximum, celui-ci correspond à une composition voisine, très souvent même identique, à celle de la combinaison. Une seule branche correspond au cas d'un mélange isomorphe. Enfin, avec deux branches qui se coupent en un point correspondant à une température inférieure à celles de fusion de chacun des constituants il n'y a plus de combinaisons susceptibles de se former par fusion du mélange salin.

Les analogies que nous avons précédemment signalées entre les mélanges salins fondus et les alliages nous ont conduit à penser qu'il serait intéressant d'entreprendre une étude méthodique de la fusibilité des alliages binaires des métaux les plus courants, cette fusibilité n'étant connue, avant nous, que pour un petit nombre d'alliages (8 ou 9). L'examen de la forme de ces courbes de fusibilité nous a fourni des renseignements utiles sur l'existence ou la non-existence de combinaisons dans les alliages métalliques.

Dans ces recherches, la mesure des températures de solidification a été effectuée au moyen d'un couple thermo-électrique Le Chatelier, protégé de l'action corrosive des métaux par un petit cylindre de porcelaine bouché à une extrémité et de 5^{mm} de diamètre environ. La mesure de cette température, qui est relativement facile dans le cas où le métal qui se dépose le premier est contenu en grande quantité dans l'alliage, devient très délicate lorsque ce métal ne s'y trouve qu'en faible proportion : le point d'arrêt du réticule sur la règle divisée est très difficile à saisir. Dans ce cas, nous avons déterminé le point d'arrêt en suivant le déplacement du réticule au moyen d'un compteur à secondes et cherchant, sur le tableau qui donne sa vitesse en fonction du temps, quelle est la division du micromètre qui correspond au plus grand intervalle de temps.

La composition des alliages étudiés a été déterminée par pesée directe

toutes les fois qu'il ne s'agissait pas de métaux volatils à la température de l'expérience. Pour les alliages d'un métal facilement volatil avec une forte proportion d'un métal peu fusible, nous avons diminué de différentes manières les pertes par volatilisation qui accompagnent la préparation de l'alliage et nous en avons tenu compte par des pesées ultérieures.

Il ne nous est pas possible de reproduire ici toutes nos déterminations numériques mais nous pensons que les courbes ci-jointes (*fig.* 2, 3 et 4) donneront une idée des différents cas qui peuvent se présenter dans l'étude de la fusibilité des alliages métalliques, et nous résumerons nos conclusions de la façon suivante.

Les alliages sont des corps cristallisés. Ils peuvent être formés par la simple juxtaposition des métaux constituants; la courbe de fusibilité se compose, dans ce cas, de deux branches, venant se couper au point de fusion de l'alliage eutectique. C'est ce que l'on observe pour les alliages suivants :

Étain-Zinc	Antimoine-Plomb
Étain-Bismuth	Antimoine-Argent
Étain-Plomb	Aluminium-Zinc

Le plus souvent ils résultent de la juxtaposition des cristaux de l'un des métaux constituants avec une ou deux combinaisons définies des deux métaux. La courbe de fusibilité se compose de trois ou quatre branches distinctes se coupant à angles vifs en des points qui correspondent à différents alliages eutectiques; c'est le cas des alliages suivants :

Cuivre-Étain	Étain-Nickel
Cuivre-Antimoine	Étain-Aluminium
Cuivre-Aluminium	Zinc-Antimoine
Cuivre-Plomb	Aluminium-Argent
Cuivre-Nickel	Aluminium-Antimoine

Enfin certains alliages seraient constitués par des mélanges isomorphes soit que les métaux considérés soient par eux-mêmes isomorphes

Argent-Or	Bismuth-Antimoine

soit qu'ils forment des combinaisons isomorphes avec l'un d'eux; tel paraît être le cas des alliages

Argent-Étain	Étain-Antimoine
Argent-Zinc	Zinc-Cuivre
Argent-Cadmium	

Les courbes de fusibilité des alliages constitués par des mélanges iso-

morphes sont représentées par une branche unique si les métaux sont isomorphes par eux-mêmes; elles ont l'allure générale d'une branche unique, mais avec quelques points anguleux, dans le cas contraire.

En ce qui concerne la fusion ou la solidification des alliages, l'inspection des courbes de fusibilité met encore en évidence les résultats généraux suivants.

Le plus souvent, l'addition d'une *petite* quantité d'un métal à un autre *plus fusible* abaisse le point de fusion de ce dernier. Parmi les alliages étudiés jusqu'à présent il n'y a d'exception que pour les suivants :

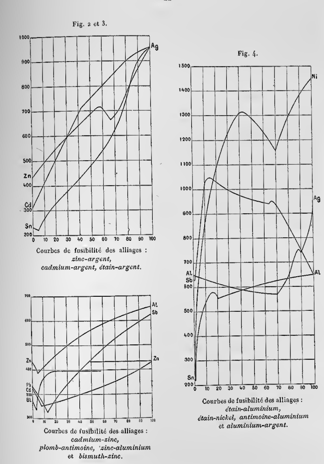
Étain-Antimoine	Bismuth-Antimoine
Zinc-Argent	Cadmium-Argent

Presque toujours le point de fusion d'un alliage est inférieur à celui du moins fusible des deux métaux composants; il n'y a d'exception que pour certains alliages d'or et d'aluminium et pour la plupart de ceux d'antimoine et d'aluminium.

La solidification d'un alliage fondu commence toujours à la même température pour une composition déterminée. En laissant de côté le cas des mélanges isomorphes, il se dépose, pendant la solidification, soit un métal pur, soit une combinaison définie; ce dépôt amène une variation de la composition de la partie encore liquide et la solidification ne peut continuer que si la température s'abaisse à nouveau et ainsi de suite; la température ne reste donc pas constante pendant toute la durée de la solidification. De plus, si le corps qui se dépose a une densité notablement différente de celle du liquide restant, il gagne soit le fond, soit la partie supérieure du creuset et l'on aura, après refroidissement, un culot dont la composition variera d'une extrémité à l'autre : d'un côté un métal ou une combinaison définie, de l'autre un alliage à point de fusion minimum. Telle est l'explication du phénomène bien connu de la liquation.

La solidification a cependant lieu à température constante dans deux cas : celui où l'alliage a une composition correspondant à une combinaison définie (le dépôt de cette combinaison ne modifie pas alors la composition du liquide restant) et celui où cette composition correspond à un point anguleux de la courbe de fusibilité, c'est-à-dire à un alliage eutectique; dans ce cas, il se dépose simultanément les deux métaux correspondant aux branches qui se coupent et la composition du bain liquide reste encore constante.

Quant aux mélanges isomorphes, ils se solidifient tantôt à température constante, tantôt à température progressivement décroissante.



Courbes de fusibilité des alliages : *zinc-argent*, *cadmium-argent*, *étain-argent*.

Courbes de fusibilité des alliages : *cadmium-zinc*, *plomb-antimoine*, *zinc-aluminium* et *bismuth-zinc*.

Courbes de fusibilité des alliages : *étain-aluminium*, *étain-nickel*, *antimoine-aluminium* et *aluminium-argent*.

N. B. — Rappelons ici qu'à propos de l'étude des alliages d'antimoine j'ai été amené à rectifier une erreur qui, jusqu'en 1896, se trouvait répétée dans tous les Ouvrages de Chimie français et étrangers. Le point de fusion de l'antimoine y était indiqué comme voisin de 430°, alors que, en réalité, il ne fond qu'au rouge, à la température de 632°, d'aprés mes déterminations.

DÉTERMINATION DE LA CHALEUR SPÉCIFIQUE DU BORE.

(En collaboration avec M. Moissan.)

La loi de Dulong et Petit ne peut être considérée que comme une loi approchée puisque la chaleur spécifique d'un corps est une fonction de la température; mais les écarts entre la valeur admise 6,4 et le produit fourni par l'expérience ne sont considérables que pour un petit nombre de corps, notamment le carbone et le bore.

Weber, en mesurant la chaleur spécifique de ces corps à des températures élevées, avait cru démontrer que cette chaleur spécifique tendait vers une valeur limite satisfaisant à la loi de Dulong et Petit. Mais, pour le carbone, M. Monckman a montré que les conclusions de Weber résultaient d'une fausse interprétation de ses expériences. Quant à celles relatives au bore, elles n'ont aucune valeur puisqu'elles ont été effectuées sur du bore cristallisé qui n'est pas un produit pur.

La question de savoir si le bore suit ou ne suit pas la loi de Dulong et Petit se trouvait donc encore à résoudre, et, l'un de nous étant parvenu à préparer le bore pur, nous avons repris la détermination de la chaleur spécifique de cet élément.

Nous avons fait trois séries d'expériences : une première série vers 100°, une deuxième vers 190° et la troisième vers 235°. Les moyennes de ces trois séries de déterminations ont été les suivantes :

$$C_0^{100} = 0,3066, \qquad C_0^{192,3} = 0,3407, \qquad C_0^{234,3} = 0,3573.$$

Si l'on se sert de ces nombres pour calculer les quantités de chaleur Q_t nécessaires pour porter 1^{gr} de bore de 0° à t°, on trouve :

$$Q_{100} = 30,66, \qquad Q_{192,3} = 65,52, \qquad Q_{234,3} = 83,72.$$

Ces résultats sont représentés par la courbe en trait plein (*fig.* 5). Comme on le voit, cette courbe possède une faible courbure, de sorte que es chaleurs spécifiques aux températures moyennes seront très sensiblement

représentées par les valeurs suivantes :

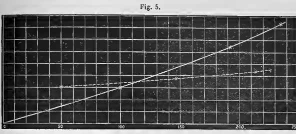
$$\gamma_{50} = \frac{Q_{100}}{100} = 0,3066,$$

$$\gamma_{146,1} = \frac{Q_{192,3} - Q_{100}}{92,3} = 0,3776,$$

$$\gamma_{213,3} = \frac{Q_{234,3} - Q_{192,3}}{42} = 0,4333.$$

En prenant ces valeurs pour ordonnées d'une courbe dont les tempéra-

Fig. 5.



tures sont les abscisses, on obtient à peu près une droite : c'est la courbe ponctuée de la figure. Les chaleurs atomiques correspondantes sont :

3,372, 4,153, 4,766.

Elles croissent proportionnellement à la température, et, si l'on vient à extrapoler ces résultats, on trouve que la chaleur atomique serait 6,4 à la température de 400° environ ; mais en dépassant cette température on aurait un chiffre plus élevé.

En résumé, il ressort de nos expériences que la chaleur atomique du bore ne tend pas vers une valeur fixe comme Weber l'avait avancé.

SUR L'ÉTAT DE L'IODE EN DISSOLUTION.

(En collaboration avec M. Georges Charpy.)

On distinguait généralement les solutions d'iode en deux classes : les solutions brunes (alcool, éther, etc.) et les solutions violettes (sulfure de carbone, chloroforme, benzine, etc.).

Cette distinction est trop absolue. En effet, en examinant des solutions également concentrées d'iode dans un grand nombre de dissolvants, nous avons constaté qu'on pouvait les ranger de telle façon que la coloration

variât d'une manière continue du brun au violet en passant par le rouge. L'examen, au spectroscope, de ces solutions nous a montré que leur spectre d'absorption variait également d'une manière continue.

Cette différence dans les propriétés physiques des diverses solutions d'iode se poursuit dans certaines de leurs propriétés chimiques.

Lorsqu'on agite du mercure pur avec une solution quelconque d'iode, il se forme toujours un précipité vert d'iodure mercureux. Mais, si le mercure contient de petites quantités d'un autre métal, l'iode se combine à ce dernier en proportions variables avec la nature du dissolvant employé. Le phénomène est particulièrement net avec l'amalgame de plomb, la couleur jaune de l'iodure de plomb permettant de suivre facilement la marche de la réaction.

Une solution brune d'iode, agitée avec de l'amalgame de plomb, donne un précipité jaune d'iodure de plomb, quelles que soient la concentration de la solution d'iode et la proportion de plomb contenue dans l'amalgame. Au contraire, une solution violette donne, dans les mêmes conditions, un précipité vert analogue à celui que fournit le mercure pur. Enfin, pour des solutions présentant une teinte intermédiaire, on obtient un précipité de couleur intermédiaire entre le jaune et le vert. Ces colorations ont été contrôlées par l'analyse du mélange d'iodures précipités.

En opérant avec un grand nombre de dissolvants, on peut obtenir une série de précipités dont les couleurs forment une gamme continue du jaune au vert. *L'ordre dans lequel on range ainsi les dissolvants est le même que celui obtenu en les classant d'après la couleur des solutions d'iode.*

Nous avons recherché si ces différences de teintes et de propriétés chimiques ne devaient pas être attribuées à une variation graduelle de l'état moléculaire du corps dissous, en déterminant celui-ci par la méthode cryoscopique de M. Raoult. Cette méthode a été appliquée au méthylbenzoyle (solution brune) et à la benzine (solution rouge). Dans les autres groupes, nous n'avons pu trouver de dissolvant qui se solidifiât facilement ou qui ne fût pas attaqué par l'iode dès la température ordinaire. En rapprochant cependant nos nombres de ceux que l'on déduit de mesures effectuées, vers la même époque, sur les tensions de vapeur des solutions d'iode dans l'éther et le sulfure de carbone, on peut dresser le Tableau suivant :

	Poids moléculaire	
Dissolvant.	trouvé.	calculé.
Éther	507	$I^4 = 508$
Méthylbenzoyle	484	$I^3 = 381$
Benzine	341	$I^2 = 254$
Sulfure de carbone	303	

Il semble donc que la molécule d'iode, qui correspond à I^4 pour les solutions brunes, se dédouble graduellement pour se rapprocher, dans les solutions violettes, de la valeur I^2 correspondant à l'état de vapeur. Cette hypothèse paraît confirmée par l'influence qu'exerce la température sur la couleur de ces solutions. On observe, en effet, d'une manière très nette, que, par élévation de température, la teinte d'une solution se rapproche de celle qui la précède vers le violet et, au contraire, par refroidissement, de celle qui la suit vers le brun.

M. Berthelot avait fait remarquer que les éléments à poids atomique élevé se rapprochaient des corps composés par leurs constantes thermochimiques. La facile dissociation de la molécule d'iode vient encore confirmer cette analogie.

SUR L'ATTAQUE DU FER PAR L'ACIDE AZOTIQUE A DIVERS DEGRÉS DE CONCENTRATION ET DE TEMPÉRATURE.

(En collaboration avec M. Georges Charpy.)

On admet généralement que l'acide azotique fumant n'attaque pas le fer et lui communique la propriété de n'être plus attaqué par l'acide ordinaire qui, avant le contact de l'acide fumant, l'attaquait énergiquement : c'est le phénoméne de la *passivité* du fer.

En étudiant ce phénoméne, nous avons constaté que le fer est toujours attaqué par l'acide azotique, quel que soit son degré de concentration; seulement le mode d'attaque varie avec la concentration et la température. On peut observer soit une attaque lente et sans dégagement gazeux, soit une attaque vive accompagnée alors d'un dégagement gazeux; à la température ordinaire, l'acide fumant donne lieu à une attaque lente, et c'est l'absence de dégagement gazeux qui avait fait croire à une absence d'attaque.

Le fait que le fer est toujours attaqué par l'acide azotique peut se vérifier de différentes façons (pesée du métal avant et après son contact avec l'acide, ou encore formation d'oxyde de fer dans la neutralisation de l'acide par la potasse). La mesure de la force électromotrice du couple fer-platine-acide azotique conduit à la même conclusion : elle diminue brusquement, il est vrai, quand on passe d'un acide donnant un dégagement gazeux à un acide de densité supérieure, ne donnant plus d'attaque apparente; mais, dans ce dernier cas, la valeur trouvée correspond bien à une attaque, car si l'on introduit successivement dans le circuit des résistances différentes, on obtient des intensités différentes.

La température influe beaucoup sur le phénomène en déplaçant la limite à partir de laquelle l'attaque se produit avec ou sans dégagement gazeux; la valeur maxima de la densité de l'acide, au-dessous de laquelle commence l'attaque avec dégagement gazeux, croît avec la température. Quand le fer est partiellement oxydé (ce qui est le cas des clous, dont la pointe et la tête contiennent toujours de l'oxyde), l'attaque avec dégagement gazeux se produit dans l'acide ordinaire, parce que la dissolution de l'oxyde dans l'acide élève la température du métal jusqu'au point où l'attaque vive est possible.

Le contact du fer oxydé avec l'acide fumant amène une modification de l'oxyde qui le rend inattaquable par l'acide ordinaire. Cette modification, dont la nature est difficile à déterminer, consiste selon nous en une déshydratation, car si l'on maintient quelque temps les clous à 140°, au lieu de les mettre au contact de l'acide fumant, ceux-ci deviennent aussi *passifs*. Dans les deux cas, un fil de cuivre fait cesser la passivité de ce fer oxydé; le contact des deux métaux détermine alors un couple qui réduit la couche superficielle d'oxyde modifié, et met à nu une couche d'oxyde non modifié que l'acide dissout immédiatement avec élévation de température.

SUR LA COMBINAISON DIRECTE DES MÉTAUX AVEC LE CHLORE ET LE BROME.

(En collaboration avec M. Georges Charpy.)

Ces recherches, de même que les précédentes, ont été effectuées en vue d'élucider quelques points de l'histoire des métalloïdes.

Quand deux corps, par leur union, peuvent donner naissance à une réaction exothermique, il arrive souvent que des liaisons, dont la nature ne nous est pas connue, les empêchent de se combiner directement. Dans ce cas il faut, pour obtenir la combinaison, faire intervenir une énergie étrangère qui détruise ces liaisons. Il est difficile, dans l'état actuel de la Science, de rien dire, *a priori*, sur la nature de la source d'énergie qui doit fournir le travail préliminaire. Il est même très curieux, dans des cas qui paraissent tout à fait comparables, de voir que l'action d'une énergie étrangère est tantôt inutile, tantôt indispensable.

L'action qu'exercent les halogènes sur les métaux est un des exemples les plus nets que l'on puisse citer de ces différences. Ainsi l'on sait que le potassium mis au contact du brome liquide, à la température ordinaire,

fait explosion et s'enflamme, tandis que le sodium peut être chauffé jusqu'à 150° avec ce liquide sans être attaqué et c'est cette différence si marquée dans l'action d'un même corps sur deux métaux de propriétés très voisines qui nous a amenés à rechercher dans quelles conditions l'union directe des métaux et des halogènes était possible.

Il résulte de nos expériences que la plupart des métaux, à l'exception de l'aluminium, sont à peine attaqués par le chlore et le brome liquides *secs* à la température ordinaire et que cette attaque n'est guère plus marquée lorsqu'on élève la température. Le magnésium est celui dont la résistance à l'action de ces liquides est la plus grande et la différence qu'il manifeste, sous ce rapport, avec l'aluminium, qui est attaqué avec une grande vivacité, est tout à fait remarquable : les chlorures et les bromures de ces deux métaux présentent, dans leurs propriétés et dans leur formation à partir des oxydes, des analogies qui ne permettaient pas de prévoir une aussi grande différence.

Mais, si l'attaque est lente avec les halogènes secs, elle devient, dans tous les cas, rapide en présence d'une certaine quantité d'eau. Ce liquide se comporte d'ailleurs de deux manières bien différentes : ou bien il est décomposé avec dégagement d'hydrogène (magnésium, aluminium), ou bien il se retrouve intact à la fin de la réaction (fer, cuivre).

SUR LE PHOSPHURE DE MAGNÉSIUM.

Cette étude avait pour but de démontrer que le phosphure de magnésium peut être obtenu sensiblement pur par l'union directe de ses éléments.

La difficulté est de se placer dans des conditions telles que le récipient où l'on opère puisse résister à l'action corrosive combinée du magnésium et du phosphore. On dispose, dans un tube en verre peu fusible, deux nacelles en graphite contenant l'une de la limaille de magnésium pur et l'autre du phosphore rouge bien sec. Le tube étant placé sur une grille à gaz, on y dirige un courant d'hydrogène sec, puis on chauffe le magnésium au rouge et l'on fait distiller le phosphore un peu rapidement. La combinaison a lieu avec un vif dégagement de chaleur ; on chasse l'excès de phosphore par le courant d'hydrogène et on laisse refroidir au contact de ce gaz.

En ouvrant le tube dans une atmosphère d'anhydride carbonique, on trouve la nacelle tapissée de petits cristaux brillants, d'un gris verdâtre foncé, très rapidement altérables à l'air humide, et qui ne peuvent être conservés qu'en tubes scellés.

L'analyse de ces cristaux, défalcation faite du magnésium non combiné (3 à 4 pour 100) conduit à la formule P^2Mg^3.

Ce phosphure réagit vivement sur les métalloïdes de la première et de la deuxième famille, ainsi que sur un certain nombre de corps composés.

Au rouge sombre, il se transforme, avec incandescence, en phosphate de magnésium dans un courant d'oxygène sec.

Il brûle avec une vive lumière dans le chlore, en donnant du chlorure de magnésium et du chlorure de phosphore ; le brome et l'iode produisent une réaction analogue, quoique un peu moins vive.

Au contact de l'eau, il donne un brusque dégagement de phosphure d'hydrogène gazeux ; l'acide chlorhydrique agit de même et l'oxydation par l'acide azotique a lieu avec inflammation.

PROPRIÉTÉS THERMIQUES DE LA CHAUX PRÉPARÉE A DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES.

Les différences considérables que l'on observe dans la vitesse d'hydratation de la chaux, suivant les conditions de température dans lesquelles elle a été obtenue, rendaient intéressante la détermination de la chaleur d'hydratation de ce composé sous ses différents états.

Tous nos échantillons de chaux provenaient de la calcination de spath d'Islande parfaitement transparent et incolore. La chaleur dégagée par la dissolution de ces différents échantillons dans de l'acide chlorhydrique à 50gr d'acide réel par litre est donnée par le Tableau suivant :

	Cal
Chaux cuite à 1000°	46,47
» à 1200°	46,40
» à 2000°	46,51
Chaux fondue	46,54

Ainsi la chaleur de formation de la chaux à partir de ses éléments est la même, que l'on considère la chaux telle qu'elle est obtenue à 1000°, fondue ou aux températures intermédiaires. C'est là un fait qui peut être rapproché de celui cité par M. Berthelot pour la chaleur de formation de la magnésie qui est la même, que cet oxyde soit obtenu à 440° ou au rouge vif. Notre désir était de rechercher si la magnésie fondue au four électrique était dans le même cas, mais nous n'avons pu trouver de liqueurs acides permettant de dissoudre cette magnésie dans des conditions favorables à une mesure calorimétrique.

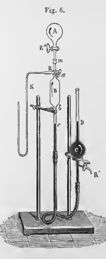
NOUVELLE MÉTHODE POUR LA DÉTERMINATION DE LA DENSITÉ DES GAZ.

(En collaboration avec M. Moissan.)

La détermination de la densité d'un gaz fournit aux Chimistes des indications utiles pour en caractériser la nature ou pour en suivre la purification; mais, envisagée à ce point de vue, la recherche de la densité ne présente un intérêt pratique qu'à la condition que cette détermination puisse être faite rapidement.

Il ne peut être question, dans ce cas, de la méthode de Regnault qui est longue et délicate. Celle de Chancel, quoique plus rapide, a l'inconvénient d'exiger l'emploi d'un courant gazeux que la quantité de gaz dont on dispose ne permet pas toujours de réaliser.

Fig. 6.



Notre méthode permet, en opérant sur 100^{cc} environ d'un corps gazeux, d'en obtenir une densité très approchée : elle consiste à déterminer la différence p entre le poids d'un volume v du gaz à examiner, mesuré à t^{o} et à

la pression H, et celui d'un égal volume d'air dans les mêmes conditions de température et de pression; la densité x est alors donnée par la relation

$$p = v \times 0{,}001293(x-1) \times \frac{H}{760} \times \frac{1}{1+0{,}00367t}.$$

L'appareil (*fig.* 6) se compose de deux parties : un mesureur pouvant servir de pipette à gaz et un ballon mobile dans lequel s'effectue la pesée du gaz. Pour faire une mesure, on remplit le ballon A d'air sec et le mesureur B du gaz à étudier, puis, après avoir laissé s'établir l'équilibre de température, on amène les gaz à la pression atmosphérique et l'on fait la tare du ballon plein d'air. On fait le vide dans le ballon, on y fait passer le gaz du mesureur et l'on achève de remplir avec de l'air sec; en reportant le ballon sur la balance, on détermine p, d'où l'on déduit facilement la densité.

Le Tableau suivant contient quelques moyennes de densités déterminées par cette méthode; il permet de juger de l'approximation que l'on peut obtenir :

	Densité	
Gaz.	calculée.	Regnault.
Acide carbonique............	1,524	1,529
Hydrogène..................	0,067	0,069
Oxygène..	1,101	1,105
Azote.......................	0,979	0,971

L'erreur n'atteint pas $\frac{1}{100}$ dans les conditions les plus défavorables, c'est-à-dire pour l'oxygène et l'azote, dont la densité est voisine de celle de l'air. Si la méthode ne donne, il est vrai, qu'une densité approchée, l'approximation est grandement suffisante pour vérifier et suivre une réaction de laboratoire.

CHIMIE ORGANIQUE.

RECHERCHES RELATIVES A L'ACTION DU CHLORE SUR UN GROUPE DE COMPOSÉS APPARTENANT A LA SÉRIE AROMATIQUE.

La substitution du chlore à l'hydrogène dans un composé de la série aromatique donne naissance à des produits isomères doués de propriétés

entièrement différentes, suivant que la substitution à l'hydrogène s'est effectuée dans le noyau ou dans une chaîne latérale. Les travaux de Beilstein et Geitner, puis de Beilstein et Kuhlberg, de Gustavson, de Schramm, de M. Colson et de nous-même, ont précisé les conditions de formation de ces isomères pour les hydrocarbures de la série aromatique à chaînes latérales. C'est là une question qui présente un grand intérêt au point de vue des méthodes générales de synthèse en Chimie organique, et dont l'étude méthodique n'avait cependant été faite que pour les seuls hydrocarbures. Nous nous sommes proposé de combler cette lacune en recherchant si les résultats acquis sur les hydrocarbures pouvaient s'étendre à des corps de composition plus complexe, en particulier à ceux renfermant le groupement (= CO) des aldéhydes, acétones et chlorures d'acides.

Le méthylbenzoyle $C^6H^5 - CO - CH^3$ a été l'objet de nos premières expériences. A température élevée, l'action du chlore sur ce composé avait déjà fourni à Graebe un dérivé monochloré $C^6H^5 - CO - CH^2Cl$, sans que la formation de produits substitués dans le noyau ait été signalée par ce savant, mais aucune expérience n'avait été tentée à froid.

Lorsqu'on dirige un courant de chlore dans du méthylbenzoyle exposé à la lumière diffuse, il se manifeste de suite une action extrêmement énergique, et il en résulte une forte élévation de température. Ce n'est donc pas, en réalité, une chloruration à froid, et l'on ne peut rien déduire de cette expérience. Nous l'avons alors reprise en opérant avec un courant de chlore très lent, en diluant le méthylbenzoyle dans une certaine quantité de chlorure de carbone et maintenant la solution à 0° avec de la glace. Même dans ces conditions le sens général de la réaction ne change pas : il n'y a pas de substitution dans le noyau. Craignant alors que ce résultat ne dût être attribué à l'influence de la lumière, nous avons recommencé l'expérience dans l'obscurité complète : le résultat a été identiquement le même.

L'eau de chlore, qui ne réagit sur le méthylbenzoyle qu'avec une extrême lenteur (il faut plusieurs semaines pour obtenir un dérivé monochloré), qui assure par conséquent le maintien d'une basse température pendant toute la durée de la réaction, nous a fourni également les mêmes résultats.

Enfin, en présence de l'iode ou du chlorure d'aluminium, le chlore, qui donne si facilement des substitutions dans le noyau chez les hydrocarbures, ne produit ici encore que des substitutions dans la chaîne.

Des résultats absolument identiques s'observent également lorsque l'on remplace le méthylbenzoyle par ses dérivés chlorés, que ceux-ci soient déjà substitués dans le noyau benzénique ou dans la chaîne latérale.

Devant cette impossibilité presque absolue d'introduire du chlore dans le noyau de ces molécules aromatiques renfermant encore de l'hydrogène remplaçable dans une chaîne latérale, j'ai recherché comment se comporteraient des corps n'en contenant plus, tels que le méthylbenzoyle trichloré $C^6H^5 - CO - CCl^3$, la benzophénone, le chlorure de benzoyle, et un corps de constitution voisine, le benzonitrile.

Le chlore, soit seul, soit en présence d'iode ou de chlorure d'aluminium, est absolument sans action, *à froid,* sur ces différents composés. A chaud, l'attaque est possible, mais elle ne se produit qu'avec une lenteur extrême.

Cette sorte de répulsion que manifeste, pour ainsi dire, le chlore à entrer dans le noyau d'une molécule aromatique renfermant déjà un groupement carbonyle est réciproque, en ce sens qu'il est extrêmement difficile de fixer un groupement carbonyle sur une chlorobenzine. Ainsi la réaction de Friedel et Crafts, qui donne si facilement le méthylbenzoyle, ne fournit que des rendements extrêmement médiocres ou même tout à fait nuls, si l'on remplace la benzine par une chlorobenzine.

Avec le chlorure de phényle et le chlorure d'acétyle, on obtient bien un méthylbenzoyle monochloré $C^6H^4Cl - CO - CH^3$, mais le rendement n'est guère que de 4 à 5 pour 100 du rendement théorique. Il est encore moindre dans le cas du chlorure de phényle et du chlorure de carbonyle. Enfin, avec la paradichlorobenzine et le chlorure d'acétyle, nous n'avons pu isoler la moindre trace de méthylbenzoyle bichloré.

Ces recherches nous ont naturellement conduit à étudier la préparation d'un certain nombre de dérivés chlorés du méthylbenzoyle, dont un seul avait été isolé par Graebe, ainsi que nous l'avons dit plus haut.

Celui-ci se prépare d'ailleurs plus facilement (c'est là une conséquence des faits que nous avons précédemment établis) en opérant à température aussi basse que possible. En faisant passer le chlore lentement dans le méthylbenzoyle additionné de sulfure ou de chlorure de carbone, refroidi à 0° et exposé à une vive lumière, on peut facilement atteindre un rendement de 85 pour 100 du rendement théorique.

Le dérivé bichloré $C^6H^5 - CO - CHCl^2$ avait été décrit par Dyckerhoff comme un liquide bouillant à 250°-255°; nous avons établi que ce liquide n'était, en réalité, qu'un mélange de plusieurs dérivés chlorés, et indiqué deux procédés pour l'obtenir à l'état de pureté parfaite. L'un des procédés consiste à faire réagir le chlorure de dichloracétyle sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, l'autre à faire passer, dans un poids déterminé de méthylbenzoyle, un courant de chlore, assez lent pour que la tem-

pérature ne dépasse pas 50°, jusqu'à obtenir l'augmentation de poids correspondant au dérivé bichloré. Dans les deux cas, on obtient un produit brut liquide que l'on doit purifier par cristallisation à basse température. Le méthylbenzoyle bichloré pur est un corps solide fondant à 19°, et restant facilement en surfusion jusqu'à — 20°. Il bout à 247°-248° en se décomposant légèrement. Sa densité est 1,34. L'acétate de potassium en solution alcoolique le transforme en diacétate $C^6H^5 - CO - CH(C^2H^3O)^2$.

Le méthylbenzoyle trichloré $C^6H^5 - CO - CCl^3$ peut être obtenu soit par l'action du chlorure de trichloracétyle sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, soit par la chloruration directe du composé précédent, mais celle-ci est assez difficile à réaliser à moins d'opérer à 100°, à la lumière solaire directe. C'est un corps liquide, beaucoup plus stable que le dérivé bichloré ; il bout sans décomposition à 249°. Sa densité est 1,42. L'eau seule ne l'attaque pas à l'ébullition, mais en présence d'hydrate de plomb ou d'une très petite quantité de potasse l'attaque se produit facilement ; elle est même rapide, à froid, en présence d'une solution alcoolique de potasse. Dans ces conditions, il ne nous a pas été possible d'obtenir l'acide benzoylformique ; il s'est dégagé du chloroforme conformément à la réaction suivante :

$$C^6H^5 - CO - CCl^3 + KOH = CHCl^3 + C^6H^5 - CO^2K.$$

A côté de ces dérivés de substitution dans la chaîne latérale, nous signalerons quelques composés renfermant du chlore dans le noyau benzénique.

Le méthylbenzoyle parachloré $C^6H^4Cl - CO - CH^3$ s'obtient par l'action du chlorure d'acétyle sur le chlorure de phényle en présence du chlorure d'aluminium; mais, ainsi que nous l'avons expliqué plus haut, le rendement est toujours très faible. Après purification du produit brut, on obtient un liquide incolore, très réfringent et restant facilement en surfusion ; un refroidissement énergique le transforme en un corps solide fusible à 20°. Sa densité est 1,19. Il bout sans décomposition à 231°. Inattaquable par les solutions alcalines, il est facilement transformé par le permanganate de potassium en acide parachlorobenzoïque.

L'action du chlore sur ce composé le transforme facilement en dérivés bi, tri et tétrachlorés. Le méthylbenzoyle bichloré $C^6H^4Cl - CO - CH^2Cl$ est un corps solide blanc fusible à 101° et bouillant, sans décomposition, à 270°. Le dérivé trichloré $C^6H^4Cl - CO - CHCl^2$ fond à 51° et bout à 178° sous une pression de 45mm. Enfin le méthylbenzoyle tétrachloré $C^6H^4Cl - CO - CCl^3$ est un corps solide blanc fusible à 28° et bouillant

à 181° sous une pression de 45mm de mercure. Tous ces dérivés sont solubles dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone; les solutions alcalines faibles laissent toujours un atome de chlore dans la molécule et, par oxydation, ces corps se transforment tous en acide parachlorobenzoïque.

Des recherches expérimentales que nous venons de résumer il résulte donc les faits suivants.

Le chlore se comporte vis-à-vis des composés de la série aromatique renfermant un groupement carbonyle d'une manière bien différente de celle observée pour les hydrocarbures de la même série. L'introduction, dans le noyau benzénique, d'un élément halogène y est impossible par voie directe.

L'introduction inverse d'un groupement carbonyle dans un noyau aromatique renfermant déjà un élément halogène ne s'effectue que très difficilement ou, souvent même, est impossible à réaliser.

Enfin nous avons été conduit par cette étude à la préparation d'un certain nombre de corps nouveaux dont nous avons décrit les propriétés.

RECHERCHES SUR LES CHALEURS DE FORMATION DES CHLORURES D'AMINES DE LA SÉRIE GRASSE.

A l'époque où nous avons entrepris ces recherches, on connaissait trois méthodes permettant de déterminer si une amine est primaire, secondaire ou tertiaire.

La méthode d'Hofmann, trop connue pour que nous la résumions ici, ne doit être appliquée qu'avec une certaine réserve, à cause des phénomènes de rétrogradation que l'on rencontre souvent dans son application.

L'emploi de l'acide azoteux permet d'arriver plus sûrement au résultat : avec les amines primaires il donne un alcool secondaire, avec les amines secondaires un dérivé nitrosé et il ne réagit pas sur les amines tertiaires.

Enfin Hugo Schiff a fait voir que les aldéhydes, et particulièrement l'œnanthol, avaient la propriété de s'unir, instantanément et à la température ordinaire, avec les amines primaires et secondaires pour donner lieu à une élimination d'eau. Une molécule d'aldéhyde exige pour cela une seule molécule d'amine primaire ou deux d'amine secondaire; les amines tertiaires ne renfermant plus d'hydrogène typique ne réagissent pas dans ces conditions. Si l'on opère la réaction sur des solutions titrées d'œnanthol et de base, on peut reconnaître si cette dernière est primaire ou secondaire.

M. Berthelot, et après lui un certain nombre de savants, ayant montré quelles précieuses indications la Thermochimie peut fournir sur la constitu-

tion des corps, nous nous étions proposé, en effectuant ees déterminations, de recbercher si la mesure des chaleurs de neutralisation des différentes amines par un même aeide ne serait pas susceptible de donner des renseignements utiles sur la diagnose des amines.

Nos recherches eomprennent trois séries de déterminations :

1° Chaleur de dissolution, dans l'eau, d'un certain nombre d'amines;
2° Chaleur de neutralisation de ees amines par l'aeide ehlorhydrique;
3° Chaleur de dissolution des ehlorures ainsi formés.

Les résultats que nous avons obtenus, relatifs à une température voisine de 17°, sont contenus dans le Tableau suivant :

Nom de la base.	Chaleur de dissolution de la base.	Chaleur de neutralisation par HCl.	Chaleur de dissolution du chlorure.
	Cal	Cal	Cal
Éthylamine	6,315	13,400	−2,227
Diéthylamine..........	8,220	12,375	−1,493
Triéthylamine.........	10,010	9,640	−0,517
Propylamine...........	6,159	13,849	−0,344
Dipropylamine	»	20,880	+2,214
Isobutylamine.........	6,026	13,958	−0,740
Diisobutylamine.......	»	20,200	+3,680
Amylamine	5,047	14,550	−1,370
Allylamine............	4,680	13,460	»
Benzylamine	2,560	12,865	−3,827

La dipropylamine et la diisobutylamine étant à peine solubles dans l'eau, leur chaleur de neutralisation a été déterminée sur la base anhydre, tandis que, pour toutes les autres, les chiffres donnés sont relatifs à la neutralisation d'une solution étendue de base par l'acide chlorhydrique étendu.

Il résulte de l'examen de ce Tableau que la détermination de la chaleur de neutralisation d'une amine par un acide ne semble pas devoir permettre de reconnaître si l'amine est primaire, secondaire ou tertiaire. Mais les nombres que nous avons trouvés conduisent cependant à quelques remarques intéressantes.

La chaleur de neutralisation des amines primaires de la série grasse croît régulièrement en même temps que leur poids moléeulaire depuis l'éthylamine jusqu'à l'amylamine.

Pour toutes les bases *saturées* de la série grasse (à l'exeeption par eonséquent de l'allylamine et de la benzylamine) la chaleur de neutralisation à partir de la base anhydre et de l'acide dissous, c'est-à-dire la somme de la

chaleur de dissolution et de la chaleur de neutralisation des solutions, est sensiblement constante et comprise entre $19^{Cal},5$ et $20^{Cal},5$.

Enfin, dans chaque groupe de trois bases ne renfermant qu'un même radical alcoolique, la chaleur de dissolution du chlorure va en augmentant, changeant quelquefois de signe quand on passe de l'amine primaire à l'amine secondaire, puis à l'amine tertiaire.

NOUVEAU MODE DE CHLORURATION DES CARBURES.

(En collaboration avec M. Colson.)

L'action du perchlorure de phosphore sur les hydrocarbures n'avait jamais été, avant nous, étudiée d'une manière méthodique. A notre connaissance, l'emploi des combinaisons chlorées du phosphore n'avait été signalé que dans deux cas tout à fait particuliers.

Naquet, en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur le toluène, dans des conditions qu'il n'indique pas, avait obtenu un toluène monochloré, dont il n'a pas précisé la constitution, et Naudin avait observé que la transformation du térébenthène en cymène s'effectuait plus régulièrement lorsque, au lieu de faire réagir le chlore seul, on faisait intervenir une petite quantité de protochlorure de phosphore.

Nos expériences ont porté sur un certain nombre de méthylbenzines et elles nous ont montré que l'emploi du perchlorure de phosphore permettait d'introduire à volonté une quantité déterminée de chlore dans la molécule de ces hydrocarbures. La méthode consiste à chauffer, en tubes scellés, à une température comprise entre 175° et 200°, 30^{gr} à 35^{gr} de perchlorure de phosphore avec une quantité d'hydrocarbure calculée en tenant compte de ce que le perchlorure se dédouble en chlore et protochlorure.

Avec les méthylbenzines des séries ortho et para, la réaction est particulièrement régulière et la substitution ne porte que sur les chaînes latérales, tandis qu'avec les dérivés méta (métaxylène et mésitylène) il se forme toujours simultanément une certaine quantité de composés substitués dans le noyau benzénique.

Cette méthode, qui nous a d'abord permis de reproduire des chlorures déjà connus, a pu être appliquée par nous avec avantage à la production de dérivés chlorés d'une substitution plus avancée et qui n'avaient pas encore été préparés. Nous citerons en particulier les suivants :

Le tétrachlorure orthoxylénique $C^6H^4(CHCl^2)^2$ forme des cristaux tricliniques fusibles à 86°, facilement solubles dans l'éther, l'alcool et la ben-

zine. Sa saponification par l'eau nous a fourni l'aldéhyde phtalique; celui-ci est un corps solide fusible à 52° et soluble dans l'eau. Cette transformation en aldéhyde établit la constitution du chlorure.

Le pentachlorure orthoxylénique $C^6H^4(CHCl^2)(CCl^3)$ est en cristaux monocliniques, fusibles à 54°; il est soluble dans les mêmes dissolvants que le précédent. Saponifié par l'eau, il nous a donné un corps à fonction mixte, l'acide orthophénylène-glyoxylique $C^6H^4(CHO)(CO^2H)$; cet acide fond à 97°, il est soluble dans l'eau et, oxydé par le permanganate de potassium, il se transforme en acide phtalique.

Le tétrachlorure métaxylénique symétrique est un liquide huileux de densité 1,53, bouillant à 273°, qu'une ébullition prolongée avec l'eau transforme en dialdéhyde correspondant.

Le tétrachlorure paraxylénique $C^6H^4(CHCl^2)^2$ se présente sous forme de prismes quadrangulaires fusibles à 93°. Facilement soluble dans l'éther et dans l'éther de pétrole, il l'est un peu moins dans la benzine et dans le chloroforme. L'action de l'eau a permis d'établir sa constitution; il donne en effet de l'aldéhyde téréphtalique.

L'hexachlorure paraxylénique $C^6H^4(CCl^3)^2$ est en cristaux ayant la forme de fer de lance, fusibles à 110° et transformables par l'eau en acide téréphtalique.

Le durol nous a fourni dans les mêmes conditions un tétrachlorure fusible vers 135° qui nous a paru être le chlorure symétrique, sans que nous puissions toutefois l'affirmer d'une manière absolument certaine.

En résumé, le perchlorure de phosphore agit sur les méthylbenzines à la façon du chlore à température élevée, avec cet avantage de permettre l'introduction, dans la molécule, d'une quantité de cet élément déterminée à l'avance. La saponification, par l'eau, des chlorures que nous avons isolés par cette méthode nous a conduit à de nouvelles synthèses des glycols, aldéhydes et acides phtaliques et à la production de quelques corps nouveaux dans ces séries.

ACTION DU CHLORE SUR LE CHLORAL ANHYDRE.

Wurtz, dans ses recherches relatives à l'action du chlore sur l'aldéhyde, a montré que l'hydrogène typique était le premier attaqué par ce réactif et que l'hydrogène méthylique ne l'était qu'ultérieurement, après la transformation du groupement COH en groupement COCl.

Par analogie, on pouvait penser qu'en soumettant à l'action du chlore le

chloral anhydre on obtiendrait le chlorure de trichloracétyle. L'expérience n'a pas confirmé cette hypothèse.

A froid, le chlore sec ne réagit pas sur le chloral dans l'obscurité; la réaction est lente à la lumière diffuse, mais elle est très rapide à la lumière solaire directe.

Le produit de la réaction ne renferme pas la moindre trace de chlorure de trichloracétyle. Il est constitué par du chlorure de carbone tenant en dissolution de l'acide chlorhydrique et du chlorure de carbonyle, qui se sont formés d'après la réaction

$$C^2HCl^3O + 2Cl^2 = CCl^4 + COCl^2 + HCl.$$

Cette expérience vient contredire ce fait, qui était signalé dans la deuxième édition du *Traité de Chimie* de Beilstein, que le chlore, même sous l'influence de la lumière solaire, est sans action sur le chloral.

SUR LE DOSAGE DU BITARTRATE DE POTASSE DANS LES VINS.

Le bitartrate de potasse est un des éléments dont la détermination présente le plus d'importance dans l'analyse des vins. De nombreuses méthodes ont déjà été indiquées pour ce dosage et nous rappellerons, en particulier, l'important Mémoire de MM. Berthelot et de Fleurieu sur ce sujet. Ces savants dosaient le bitartrate de potasse et l'acide tartrique libre, mais, si l'on veut avoir seulement la crême de tartre, le procédé que nous proposons est plus expéditif.

PUBLICATIONS DIVERSES.

LEÇONS DE CHIMIE, A L'USAGE DES ÉLÈVES DE MATHÉMATIQUES SPÉCIALES.

(En collaboration avec M. Georges Charpy.)

Ces Leçons s'adressent principalement aux candidats aux Écoles du Gouvernement. En les rédigeant, nous avons voulu en faire autre chose qu'un Manuel d'examen : nous avons cherché à présenter la Chimie aux élèves, non comme un amas de faits et de recettes, mais bien comme une Science,

Science encore un peu indécise, il est vrai, quoiqu'elle marche à grands pas cependant vers une forme définitive.

C'est là le but des généralités qui constituent la première Partie de l'Ouvrage. Nous nous sommes efforcés d'y préciser le sens des mots employés, de bien séparer les faits et les principes acquis des spéculations hypothétiques et de faire ressortir la part d'arbitraire qui subsiste en Chimie, comme dans toutes les Sciences expérimentales.

Nous avons développé assez longuement les Chapitres relatifs aux nombres proportionnels et aux équilibres chimiques, questions délicates et souvent mal comprises par les élèves. En particulier, pour ce qui concerne les équilibres chimiques, nous avons essayé de faire ressortir l'importance de cette notion relativement nouvelle, qui, chaque jour, apporte des éclaircissements dans de nombreuses questions, notamment pour ce qui a trait aux procédés de l'industrie chimique.

Dans l'étude des métalloïdes, qui forme la deuxième Partie de l'Ouvrage, nous n'avons négligé aucune recherche pour assurer l'exactitude des faits exposés et tenir compte des découvertes les plus récentes. La plupart des faits ont été pris dans les Mémoires originaux et ceux pour lesquels on trouve des résultats contradictoires dans les différents Traités ont été vérifiés par nous. Enfin, pour l'industrie chimique, nous ne nous sommes étendus que sur les procédés actuellement employés, en laissant de côté ceux qui ne présentent plus qu'un intérêt historique.

Il ne nous appartient pas de faire l'éloge de cet Ouvrage, mais nous croyons cependant pouvoir nous permettre de citer un Extrait d'une analyse qui en a été faite dans un journal allemand :

« La récente (deuxième) édition de cet Ouvrage est, sans aucun doute, un des plus remarquables Livres d'enseignement pour la Chimie inorganique. Il est divisé en deux Parties. La première conduit les étudiants dans le domaine de la Chimie théorique et les familiarise avec les principes et les lois qui la régissent. Les développements sont clairs et précis; ils sont suffisammment explicites pour pouvoir être compris sur le champ et ne tombent pas dans le défaut de détails exagérés pour la démonstration; ceux-ci ont été réduits de telle sorte que leur ensemble ne fatigue pas le lecteur sans nuire cependant à l'enchaînement des déductions. La notation atomique est généralement adoptée dans tout l'Ouvrage pour l'écriture des formules et des équations, quoiqu'il ait été fait une large place à la théorie des équivalents. Partout les formules en équivalents sont accompagnées de celles en atomes; ceci est un gros avantage pour les étudiants en France, où la notation atomique est devenue obligatoire dans l'Université, tandis que les équivalents sont encore employés par les vieux chimistes et se retrouvent dans les livres anciens. La seconde Partie comprend l'étude des métalloïdes. La même clarté, la même concision dans l'exposition et le choix approprié des

faits, tirés uniquement des Mémoires originaux, contribuent aussi à donner une grande supériorité à cette seconde Partie. Partout où les Auteurs s'occupent de composés ayant une importance industrielle, ils donnent les procédés de préparation actuellement usités dans l'industrie. Les découvertes les plus récentes, telles que les travaux de Moissan sur le bore, le fluor, etc., y sont exposées. Nous ne doutons pas que cet Ouvrage ne se fasse beaucoup d'amis en Allemagne. Souhaitons que les Auteurs traitent de la même manière la Chimie des métaux. » NOELTING.

(*Chemiker Zeitung*, 1895, t. XIX, p. 312.)

ACTION CHIMIQUE DES COURANTS ÉLECTRIQUES.

(Thèse présentée au concours d'Agrégation à l'École supérieure de Pharmacie.)

Nous avons cherché à exposer, aussi clairement que possible, dans cette Thèse, les recherches effectuées et les résultats obtenus sur l'emploi du courant électrique pour produire des décompositions chimiques.

Ce Travail est divisé en deux Parties :

Dans la première, nous avons traité de l'électrolyse en général, au point de vue expérimental et théorique;

Dans la seconde, nous en avons exposé les principales applications : l'Analyse électrolytique, la Galvanoplastie, l'Électrométallurgie et l'Électrochimie.

ESSAIS D'OR ET D'ARGENT.

Ce Volume, que nous avons écrit pour l'Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire publiée sous la direction de M. Léauté, comprend la partie de l'Analyse chimique relative aux alliages monétaires et d'orfèvrerie. Nous y avons fait précéder l'exposé des méthodes employées par l'essayeur d'une description des principaux alliages des métaux précieux au point de vue de leurs propriétés chimiques et de leur composition légale. Dans l'exposé des différentes méthodes d'essais, nous avons indiqué avec soin les précautions à prendre pour éviter les causes d'erreur.

TITRES ET SERVICES DANS L'ENSEIGNEMENT.

1881-1883. Élève à l'École Polytechnique.

1883. Licencié ès Sciences physiques.

1883-1897. Préparateur du Cours de Chimie à l'École Polytechnique.

1885-1894. Professeur et Examinateur de Physique et de Chimie à l'École Monge.

1888. Docteur ès Sciences physiques.

1889. Nommé, au concours, Professeur agrégé à l'École supérieure de Pharmacie.

1891-1892. Chargé du Cours de Minéralogie et d'Hydrologie à l'École supérieure de Pharmacie.

1893. Lauréat de l'Institut (fraction du prix Jecker).

1897. Répétiteur auxiliaire de Chimie à l'École Polytechnique.

1899. Répétiteur adjoint de Chimie à l'École Polytechnique.

LISTE CHRONOLOGIQUE DES TRAVAUX

PUBLIÉS PAR M. HENRI GAUTIER.

1885.

Sur un méthylbenzoyle monochloré (*Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XLIII, p. 602).

Sur un nouveau mode de chloruration (en collaboration avec M. COLSON, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CI, p. 1064).

Action du chlore sur le chloral anhydre (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CI, p. 1161).

1886.

Sur la chloruration des carbures (en collaboration avec M. COLSON, *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XLV, p. 6).

Sur quelques dérivés xyléniques (en collaboration avec M. COLSON, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CII, p. 689 et *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XLV, p. 506).

Attaque des hydrocarbures par le perchlorure de phosphore (en collaboration avec M. COLSON, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CII, p. 1075).

Sur la chloruration directe du méthylbenzoyle (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CII, p. 1248 et *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XLV, p. 873).

Sur deux nouveaux dérivés chlorés du méthylbenzoyle (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIII, p. 812).

1887.

Sur l'influence de la chaleur et de la lumière dans les chlorurations (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIV, p. 1714).

Nouveau mode de chloruration des carbures (en collaboration avec M. COLSON, *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XI, p. 19).

1888.

Recherches relatives à l'action du chlore sur un groupe de composés appartenant à la série aromatique (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XIV, p. 337).

Thèse présentée et soutenue à la Faculté des Sciences de Paris pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences physiques.

Recherches sur les chaleurs de formation des chlorures d'amines de la série grasse (*Thèse présentée et soutenue à l'École supérieure de Pharmacie de Paris pour l'obtention du diplôme de Pharmacien de 1re classe*).

1889.

Sur un nouvel appareil à distillations fractionnées dans le vide (*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. II, p. 675).

1890.

Sur l'état de l'iode en dissolution (en collaboration avec M. G. Charpy, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CX, p. 189).

Sur les affinités de l'iode dissous (en collaboration avec M. G. Charpy, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXI, p. 645).

1891.

Sur l'attaque du fer par l'acide azotique à différents degrés de concentration et de température (en collaboration avec M. G. Charpy, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXII, p. 1451).

Sur la combinaison directe des métaux avec le chlore et le brome (en collaboration avec M. G. Charpy, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXIII, p. 597).

1892.

Sur la densité des gaz (en collaboration avec M. Moissan, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXV, p. 82).

1893.

Sur la chaleur spécifique du bore (en collaboration avec M. Moissan, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXVI, p. 924).

1895.

Nouvelle méthode pour la détermination de la densité des gaz (en collaboration avec M. Moissan, *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. V, p. 568).

1896.

Sur la fusibilité des alliages métalliques (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXIII, p. 109).

Détermination de la chaleur spécifique du bore (en collaboration avec M. Moissan, *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. VII, p. 568).

Sur les alliages métalliques (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXIII, p. 172).

Recherches sur la fusibilité des alliages métalliques (*Bulletin de la Société d'Encouragement*, 5e série, t. I, p. 1293).

1897.

Sur le dosage du bitartrate de potasse dans les vins (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXIV, p. 298).

1899.

Sur les propriétés thermiques de la chaux préparée à différentes températures (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXVIII, p. 939).

Sur le phosphure de magnésium (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXVIII, p. 1167).

Sur le poids atomique du bore (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXIX, p. 595).

Sur le poids atomique du bore (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXIX, p. 678).

Détermination du poids atomique du bore (*Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XVIII, p. 352).

PUBLICATIONS DIVERSES.

Action chimique des courants électriques. 1 vol. in-4 de 100 pages; 1889 (Thèse présentée au concours d'agrégation à l'École supérieure de Pharmacie de Paris).

Essais d'or et d'argent. 1 vol. in-8 de 203 pages; 1892 (Encyclopédie des Aide-Mémoire de M. Léauté).

Leçons de Chimie à l'usage des élèves de Mathématiques spéciales (en collaboration avec M. Georges Charpy). 1 vol. grand in-8 de 500 pages, 1re édition, 1892; 2e édition, 1894; 3e édition, 1899.

TABLE DES MATIÈRES.

CHIMIE MINÉRALE.

CHIMIE ORGANIQUE.

PUBLICATIONS DIVERSES.

DIVERS.

27865 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS, quai des Grands-Augustins.